

Aus der Sportphysiologischen Abteilung am Fachbereich 26
und dem Fachbereich 05 (Theoretische Medizin) der
Johannes Gutenberg - Universität Mainz

Zur Genauigkeit und Reproduzierbarkeit
der O_2 - und CO_2 -Gasanalyse nach SCHOLANDER
(Originalmethode im Vergleich zu einem
apparativ modifizierten Verfahren).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde des Doktors der Zahnmedizin
der Johannes Gutenberg - Universität in Mainz
den Medizinischen Fachbereichen vorgelegt

von

Manfred Dietrich
aus Hütchenhausen

Mainz 1979

Aus der Sportphysiologischen Abteilung am Fachbereich 26
und dem Fachbereich 05 (Theoretische Medizin) der
Johannes Gutenberg - Universität Mainz

Zur Genauigkeit und Reproduzierbarkeit
der O_2 - und CO_2 -Gasanalyse nach SCHOLANDER
(Originalmethode im Vergleich zu einem
apparativ modifizierten Verfahren).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde des Doktors der Zahnmedizin
der Johannes Gutenberg - Universität in Mainz
den Medizinischen Fachbereichen vorgelegt

von

Manfred Dietrich
aus Hütschenhausen

Mainz 1979



Fachbereichsdekan: Professor Dr. H. Leithoff
1. Gutachter : Professor Dr. H.-V. Ulmer
2. Gutachter : Professor Dr. Dr. G. Thews

Tag der Promotion: 11. Juli 1979

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	3
2. LITERATURBESPRECHUNG	4
2.1. Prinzip der Gasanalyse nach SCHOLANDER	4
2.1.1. Aufbau des Gerätes	4
2.1.2. Lösungen	5
2.1.3. Analysengang	6
2.2. Einübung in den Analysengang	8
2.3. Zeitplanproblem	8
2.4. Analysenfehler	8
2.4.1. Reproduzierbarkeit des SCHOLANDER-Verfahrens	8
2.4.2. Zum Ausreißerproblem	9
2.4.3. Systematischer Fehler	9
2.5. Aufgabenstellung	10
3. METHODE	11
3.1. Abweichungen von der Originalmethode	11
3.1.1. Gebräuchliche Abweichungen	11
3.1.2. Eigene Modifikationen	11
3.1.2.1. Starrer Zeitplan	11
3.1.2.2. Mikrometerschraube mit Noniusskala	11
3.2. Versuchsplan	12
3.2.1. Vorversuche zur Einübung in den Analysengang	12
3.2.2. Gerätevergleich	13
3.2.3. Außenluftanalysen	13



Digitized by the Internet Archive
in 2026

	Seite
3.3. Berechnungsverfahren	13
3.3.1. Mittelwert und Standardabweichung	13
3.3.2. t-Test für unverbundene Stichproben	14
3.3.3. Eliminierung von Fehlmessungen	14
4. ERGEBNISSE	15
4.1. Vorversuche zur Einübung in den Analysengang	15
4.2. Gerätevergleich	17
4.3. Analysen der Außenluft	27
4.4. Auswirkungen des Mikrometers mit Noniusskala auf die 3. Dezimalstelle	29
4.5. Häufigkeit der Fehlmessungen ("Ausreißer")	32
5. DISKUSSION	33
5.1. Zur Einübungsphase	33
5.2. Zur Reproduzierbarkeit	33
5.2.1. Noniusskala	34
5.2.2. Zeitplan	36
5.3. Zum systematischen Fehler	36
5.4. Schlußfolgerungen für die Praxis	38
6. ZUSAMMENFASSUNG	39
LITERATURVERZEICHNIS	41
DANKSAGUNG	
LEBENS LAUF	

1. EINLEITUNG

Die O_2 - und CO_2 - Gasanalyse nach SCHOLANDER (1947) zählt auch heute noch zu den Standardverfahren in vielen atmungs- und stoffwechselphysiologischen Laboratorien. Sie beruht auf der chemischen Absorption von O_2 und CO_2 und der Messung der dabei auftretenden Volumenveränderungen.

Auf einer vorherigen Untersuchung von SCHITTECK (1974) aufbauend, soll sich die vorliegende Arbeit mit folgenden Fragen befassen:

1. Anzahl der Analysen, die notwendig ist, um sich mit dem Analysengang vertraut zu machen.
2. Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens durch einen starren Zeitplan bei jeder Analyse.
3. Verbesserung der Reproduzierbarkeit durch Erhöhung der Ablesegenauigkeit.
4. Überprüfung der Meßgenauigkeit (systematischer Fehler) durch Analysen von Außenluft.

2. LITERATURBESPRECHUNG

2.1. Prinzip der Gasanalyse nach SCHOLANDER

2.1.1. Aufbau des Gerätes

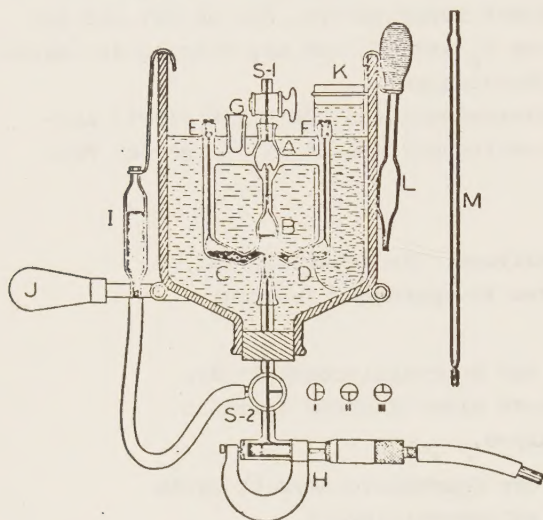


Abb. 1: Apparat zur Gasanalyse nach SCHOLANDER (1947)

- A = Thermobarometer
- B = Reaktionskammer, über eine Kapillare (mit Ringmarke) mit A verbunden
- C, D = seitliche Schenkel, die Absorptionslösungen enthaltend
- E, F = Gummistopfen zum Verschluß der Schenkel
- G = Aufbewahrungsgefäß für Hahn S-1
- H = Mikrometerschraube (Ablesung in mm bis zur 2. Stelle hinter dem Komma möglich)
- I = Quecksilberniveaugefäß
- J = Griff an der zur Seite hin schwenkbaren Aufhängung des Apparates
- K = Gefäß für die Reinigungslösung
- L = Ballonpipette zum Einfüllen der Reinigungslösung
- M = Gasüberführungspipette
- S-1 = Hahn zum Verschluß des Thermobarometers
- S-2 = Dreiwegehahn mit den möglichen Positionen (I, II, III)

Die Teile A, B, C, D und K des Apparates befinden sich in einem Wasserbad, um Temperaturschwankungen im System möglichst gering zu halten.

2.1.2. Lösungen

Nach den Angaben von SCHOLANDER (1947) sind folgende Lösungen vorgeschrieben (aus "Mikro-Gasanalyseapparat nach Scholander". Firma L. ESCHWEILER & Co, Kiel):

1. Reinigungslösung:

400 ml Aqua dest.

1 ml H_2SO_4 , spez. Gewicht 1,84

21 ml Glycerin

40 mg Kaliumdichromat, wird kurz vor Beginn einer Analysenserie zu 50 ml der aus den oben genannten Bestandteilen zusammengesetzten Lösung in das Gefäß K (s.S. 4) gegeben.

Das K-Dichromat ist sowohl in der Reinigungslösung als auch im CO_2 -Absorbens enthalten, um die Bildung von Dichromsulfiten zu vermeiden. Das Glycerin soll die Wasserdampfspannung der Reinigungslösung mit der der Absorbentien ausgleichen.

2. CO_2 -Absorbens:

100 ml Aqua dest.

11 g KOH

40 mg Kaliumdichromat

3. O_2 -Absorbens

Lösung A: 100 ml Aqua dest.

6 g KOH

Pulver A: 20 g Natriumdithionit

0,1 g Antrachinon- β -sulfosaures Na

Lösung B (O_2 -Absorbens):

5 ml Lösung A

0,6 g Pulver A

Die Lösung B soll vor jeder Analysenreihe hergestellt und möglichst schnell in den Schenkel des Gerätes überführt werden.

Eine Füllung des Gerätes mit O_2 -Absorbens reicht für ca. 10 Analysen aus. Mit einer Füllung CO_2 -Absorbens kann man ca. 20 Analysen durchführen.

2.1.3. Analysengang

Die folgenden Ausführungen über den Analysengang sind in gekürzter Form aus der Broschüre: "Mikro-Gasanalyseapparat nach Scholander" der Firma L. ESCHWEILER & Co, Kiel, entnommen. Die Buchstaben beziehen sich auf die Erläuterungen zu Abbildung 1 (s.S. 4).

1. Reinigung von Kapillare und Reaktionskammer (B)

Die in das Thermobarometer (A) eingefüllte Reinigungslösung wird durch Heben und Senken des Niveaugefäßes (I) in der Kapillare und der Reaktionskammer auf und ab bewegt. Dabei steht der Dreiwegehahn (S-2) in Stellung III. Das Gerät ist gereinigt, wenn sich die Lösung nicht mehr verfärbt bzw. entfärbt.

2. Überführung der Gasprobe

Bei Stellung I des Dreiwegehahnes wird durch Drehen der Mikrometerschraube (H) das Quecksilber bis zum oberen Ende der Kapillare bewegt. Danach wird die Überführungspipette (M) durch die im Thermobarometer befindliche Reinigungslösung hindurch auf die trichterförmige Erweiterung der Kapillare aufgesetzt und die Gasprobe durch Drehen an der Mikrometerschraube bis zur Ringmarke der Kapillare eingeführt. Bei Stellung II des Dreiwegehahnes wird jetzt die Mikrometerschraube genau auf Null gestellt. Nach Umstellen des Dreiwegehahnes in Position I wird dann die Gasprobe weiter eingefüllt, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Reaktionskammervolumens erreicht sind oder die Gasprobe erschöpft ist. Nachdem die Überführungspipette von der Kapillare abgehoben wurde, bewegt man sofort Reinigungslösung bis zur Ringmarke. Die Reinigungslösung wird dann so weit abgesaugt, bis in der Kapillare ein kleiner Indikatortropfen verbleibt. Bevor der Wert M_1 (s.S.7) an der Mikrometerskala abgelesen werden kann, muß das Thermobarometer mit dem Hahn S-1 verschlossen werden und der untere Meniskus des Indikatortropfens genau in Höhe der Ringmarke stehen.

3. Absorption von CO_2 und O_2

Die Absorption von CO_2 muß immer zuerst erfolgen, weil das O_2 -Absorbens auch CO_2 absorbiert. Durch seitliches Neigen des Gerätes wird CO_2 -Absorbens in die Reaktionskammer geleitet und die durch CO_2 -Absorption eintretende Volumenabnahme ausgeglichen, indem durch Drehen an der Mikrometerschraube Quecksilber in die Reaktionskammer bewegt wird. Nach dem Ende der Reaktion wird der untere Meniskus des Indikatortropfens wieder genau auf die Ringmarke eingestellt und der Wert M_2 an der Mikrometerskala abgelesen. Die Absorption von O_2 wird entsprechend durchgeführt, wobei hier besonders auf das tatsächliche Ende der langsam ablaufenden Reaktion gewartet werden muß, bevor der Wert M_3 abgelesen werden kann.

4. Vorbereitung des Gerätes für die nächste Analyse

Nach Beendigung der Analyse wird der Hahn S-1 vom Thermobarometer abgenommen und der Hahn S-2 in Stellung III gedreht. Nun kann mit dem Niveaugefaß Quecksilber bis zum oberen Ende der Kapillare bewegt werden. Nachdem die verbrauchten Reaktionslösungen abgesaugt wurden, füllt man Reinigungslösung in das Thermobarometer und spühlt wie unter 1. geschildert.

5. Berechnung der Gaskonzentrationen

$$\text{CO}_2 \text{ Vol.-\%} = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{M_1}$$

$$\text{O}_2 \text{ Vol.-\%} = \frac{(M_2 - M_3) \cdot 100}{M_1}$$

M_1 = Ablesung nach Einbringung der Gasprobe

M_2 = Ablesung nach dem Ende der CO_2 -Absorption

M_3 = Ablesung nach dem Ende der O_2 -Absorption

Alle Ablesungen erfolgen an der Mikrometerskala in mm; die 3. Dezimalstelle muß bei allen herkömmlichen Geräten der Firma ESCHWEILER & Co geschätzt werden.

2.2. Einübung in den Analysengang

Brauchbare Analysenergebnisse erzielt man mit der Scholander-methode erst nach einer Zeit der Einübung. SCHOLANDER (1947) macht dazu keine Angaben. Nach ALBERS (1972) sollen Anfänger "nach kurzer Zeit" in Doppelanalysen Ergebnisse erreichen, die nicht mehr als 0,05 % voneinander abweichen. SCHITTECK (1974) hat den Lerneffekt anhand einer Lernkurve (Standardabweichung gegen die Anzahl der Meßreihen) dargestellt. Nach 20 Meßreihen (240 Einzelanalysen) wurde bei $s = \pm 0,03 \text{ Vol.-%}$ ein Plateau erkennbar. Damit konnte er seine Einübungsphase beenden.

2.3. Zeitplanproblem

Vor jeder Ablesung soll während des Analysengangs eine Zeit des Temperatúrausgleichs abgewartet werden. Bei SCHOLANDER (1947) finden sich über die einzelnen Wartezeiten keine Angaben. HENNING (1960) wartet bis zum Verschluß des Hahnes S-2 1 Min., nach "vollständiger O_2 -Absorption" 2 Min. Bei BARTELS (1972) finden sich die gleichen Angaben. KÖNIG (1972) weicht von diesem Schema bei 2 Schritten ab, indem er nach der CO_2 -Absorption 30-60 sec. und nach der O_2 -Absorption 3 Min. bis zur Ablesung wartet.

2.4. Analysenfehler

Analysenfehler werden nach ihren Ursachen in 2 Gruppen eingeteilt:

1. Zufallsfehler mit Auswirkungen auf die Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens.
2. Systematische Fehler, die die Genauigkeit beeinflussen.

2.4.1. Reproduzierbarkeit des Scholanderverfahrens

Unter Reproduzierbarkeit versteht man die Übereinstimmung der Meßwerte bei wiederholten Messungen. Nach FOERST (1957) dient die Standardabweichung als statistische Kennziffer der Reproduzierbarkeit.

In der Literatur wird die Reproduzierbarkeit des Scholanderverfahrens nur am Rande behandelt. Meist werden die Angaben von SCHOLANDER (1947) übernommen, der Ergebnisse für "zufriedenstellend" hält, wenn Doppelbestimmungen von CO_2 , O_2 und N_2 nicht mehr als 0,03 % voneinander abweichen. ALBERS (1972) nennt eine "Reproduzierbarkeit von 0,03 % oder weniger", OPITZ und BARTELS (1955) einen Wert von $\pm 0,015$ Vol.-%. SCHITTECK (1974) erreichte bei seinen Analysen eine Standardabweichung zwischen $\pm 0,02$ und $\pm 0,03$ Vol.-%.

2.4.2. Zum Ausreißerproblem

Die Standardabweichung einer Meßreihe und somit die Reproduzierbarkeit des Verfahrens werden durch das Auftreten von extrem hohen oder niedrigen Werten stark beeinflußt, die als "Ausreißer" oder "Hausnummern" bezeichnet werden. SCHITTECK (1974) schreibt dazu, daß diese Fehlmessungen rein zufällig seien, nicht vermieden werden könnten und daher eliminiert werden müßten.

GRAF und HENNING (1952) geben eine Methode an, Ausreißer festzustellen: Ein Wert wird als "Ausreißer" bezeichnet und fortgelassen, wenn er größer ist als $\bar{x} \pm 4 \cdot s$; dabei sind $\bar{x}$ der Mittelwert und s die Standardabweichung der restlichen Meßwerte ohne den Ausreißer. GOTTSCHALK und DEMEL (1957) sehen einen Wert schon als Ausreißer an, wenn er den Bereich $\bar{x} \pm 3 \cdot s$ verläßt. Ein nach diesen Methoden gefundener Extremwert darf verworfen und durch einen Wert aus einer erneuten Messung ergänzt werden. SCHITTECK (1974) verzeichnete bei 269 Einzelanalysen 29 Ausreißer; das sind rund 11 %. Er deklarierte dabei Werte als Ausreißer, wenn sie außerhalb des Bereichs von $\bar{x} \pm 3 \cdot s$ lagen.

2.4.3. Systematischer Fehler

JOUDEN (zit. n. DOERFFEL, 1957) beschreibt zwei Arten systematischer Fehler bei chemischen Analysen:

1. Meßwerte fallen um einen gleichbleibenden additiven Betrag zu hoch oder zu tief aus (konstanter Fehler).
2. Meßwerte fallen um einen vom jeweiligen Gehalt abhängigen Betrag zu hoch oder zu tief aus (veränderlicher Fehler).

Ein systematischer Fehler läßt sich durch das Analysieren von Proben bekannten Gehalts feststellen. Für das Scholanderverfahren bietet sich daher die Untersuchung der Außenluft in Bezug auf ihren O_2 -Anteil an. Nach Messungen von MACHTA und HUGHES (1970), die mit einem gravimetrischen Verfahren den O_2 -Gehalt der Außenluft bestimmten, kann von einem Wert von 20,947 Vol.-% ausgegangen werden. SCHOLANDER (1947) gibt an, mit seiner Methode einen O_2 -Anteil von 20,94 Vol.-% in der Außenluft gefunden zu haben. ALBERS (1972) und SCHITTECK (1974) dagegen konnten mit dem Scholanderverfahren nur 20,87 Vol.-% ermitteln. Auch DEWALD (1978) lag mit 20,85 Vol.-% O_2 unter dem Wert von SCHOLANDER (1947).

2.5. Aufgabenstellung

Da in der Literatur genauere Angaben über das Erlernen der Scholandermethode fehlen, soll es Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, den Lerneffekt während einer speziellen Einübungsphase zu ermitteln und zu beschreiben. Hilfreich wird dabei eine Lernkurve sein, die es gestattet, die Anzahl derjenigen Analysen festzustellen, die nötig sind, um mit der Methode vertraut zu werden. Außerdem wird der Plateauwert der Lernkurve eine Aussage über die Eignung des Verfassers dieser Arbeit für das Analyseverfahren gestatten.

Weitere Unklarheiten bestehen in der Literatur über die Frage der Reproduzierbarkeit des Scholanderverfahrens. Wählt man wie FOERST (1957) die Standardabweichung als statistische Kennziffer für die Reproduzierbarkeit, so wirken die Angaben der verschiedenen Autoren (s.o.) verwirrend, da nicht ersichtlich wird, ob % vom Meßwert oder Vol.-% gemeint sind. Deshalb soll die Reproduzierbarkeit des Verfahrens nochmals untersucht und gleichzeitig ihre mögliche Änderung durch eine Erhöhung der Ablesegenauigkeit ermittelt werden.

Schließlich sollen die unterschiedlichen Angaben von SCHOLANDER (1947), ALBERS (1972) und SCHITTECK (1974) über den mit der Scholandermethode ermittelten O_2 -Anteil der Außenluft Anlaß sein, weitere Frischluftanalysen durchzuführen.

3. METHODE

Das Originalverfahren von SCHOLANDER soll hier nicht mehr beschrieben werden; es sei auf seine Arbeit aus dem Jahr 1947 verwiesen.

3.1. Abweichungen von der Originalmethode

3.1.1. Gebräuchliche Abweichungen

Das Originalverfahren von SCHOLANDER wird heute mit verschiedenen Abänderungen angewandt. So verschließt man die seitlichen Schenkel des Gerätes mit geschliffenen Glashähnen anstatt mit Gummistopfen. Auch verzichtet man auf den speziellen wasserabstoßenden Überzug im Reaktionskammersystem und bedient sich bei der Überführung von Gasproben aus Druckflaschen statt der Glaspipette eines Gummischlauchs, dem nur noch das kapillare Ende der Scholanderpipette aufgesteckt ist.

3.1.2. Eigene Modifikationen

3.1.2.1. Starrer Zeitplan

Um alle Analysen unter möglichst gleichen Bedingungen durchführen zu können, wurde ein nach eigenen Erfahrungen aus den ersten 7 Meßreihen der Einübungsphase gewonnener Zeitplan fest eingehalten:

1. 3 Min. Wartezeit bis zum Verschluß des Thermobarometers, um den Temperatúrausgleich zwischen eingefüllter Gasprobe und Wasserbad mit Sicherheit zu erreichen.
2. Je 2 Min. Wartezeit nach dem sichtbaren Ende der CO_2 - bzw. O_2 -Absorption, um den durch die entstandene Reaktionswärme verlorengegangenen Temperatúrausgleich vollständig wieder herzustellen.

3.1.2.2. Mikrometerschraube mit Noniuskala

Die gebräuchlichen Scholander-Geräte lassen eine genaue Ablesung an der Mikrometerschraube nur bis zur 2. Stelle hinter dem Komma

zu; die 3. Stelle muß geschätzt werden. Um diese Schätzung auszuschalten, wurde eine Mikrometerschraube mit Noniuskala in das Analysengerät eingebaut. Ein zuerst verwendetes Modell mit Zählwerk erwies sich als unbrauchbar, da es konstruktionsbedingt einen Leerlauf enthielt. Von der Firma "MAUSER-Messwerkzeuge" wurde deshalb ein Drehspindelmikrometer mit Noniuskala hergestellt, das allen Anforderungen entsprach und mit dem die 3. Stelle hinter dem Komma genau abgelesen werden kann.

Abb. 2:

Originalmikrometerschraube

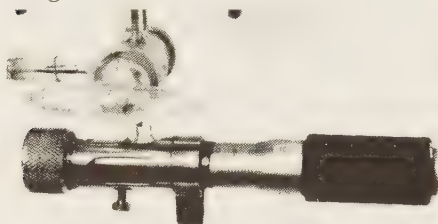
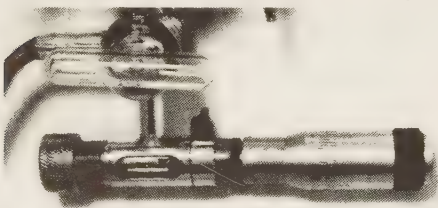


Abb. 3:

Mikrometerschraube mit Noniuskala



3.2. Versuchsplan

3.2.1. Vorversuche zur Einübung in den Analysengang

Der Umgang mit dem Scholander-Gerät erfordert eine gewisse Einübung. Zu diesem Zweck wurde ein N_2 - O_2 - CO_2 -Gasgemisch aus einer Stahl Druckflasche wiederholt analysiert und zwar in der Zeit vom 8.4.1974 bis 20.8.1974 an 4 Tagen pro Woche zwischen 10 und 13 Uhr in je einer Meßreihe mit 10 Analysen. Die Versuche fanden im Laboratorium der Sportphysiologischen Abteilung am FB Leibeserziehung der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz statt.

3.2.2. Gerätevergleich

Eine mögliche Änderung der Reproduzierbarkeit aufgrund der apparativen Modifikation des Verfahrens gegenüber der Originalmethode sollte durch einen Gerätevergleich geprüft werden. Zu diesem Zweck wurden 4 Probegase einmal mit einem Originalgerät der Firma ESCHWEILER, zum anderen mit einem abgeänderten Apparat in 3 Durchgängen zu je 10 Messungen analysiert. Die Gase lagerten in Stahl-druckflaschen, die mit einem Reduzierventil versehen waren. Ihr CO_2 - und O_2 -Gehalt war nur annähernd bekannt. Die Zehnfachanalysen der 4 Prüfgase wurden an folgenden Tagen durchgeführt:

Probegas	I: 24.3.75, 23.4.75, 13.5.75
Probegas	II: 7.4.75, 11.4.75, 12.5.75
Probegas	III: 17.4.75, 18.4.75, 6.5.75
Probegas	IV: 17.4.75, 2.5.75, 7.5.75

3.2.3. Außenluftanalysen

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens wurden Analysen der Außenluft herangezogen, da der O_2 -Gehalt der Außenluft als bekannt und als seit Jahren unverändert vorausgesetzt werden konnte. Die Versuche fanden am 16.5.75, 20.5.75 und 21.5.75 statt und bestanden aus je drei Zehnfachmessungen mit beiden Analysegeräten. Die Gasproben der Außenluft wurden über einen PVC-Schlauch durch eine Membranpumpe angesaugt und mit dem sonst üblichen Überführungssystem in das Gerät eingebracht.

3.3. Berechnungsverfahren

Für alle mit den Versuchen verbundenen Berechnungen stand ein Taschenrechner und ein Tischcomputer (OLIVETTI-PROGRAMMA 101) zur Verfügung. Die für die Auswertung der Versuchsergebnisse angewandten Berechnungsverfahren werden im Folgenden nur kurz dargestellt. Zur ausführlichen Information sei auf die Lehrbücher der Statistik verwiesen (u.a. CLAUS und EBNER, 1972).

3.3.1. Mittelwert und Standardabweichung

Unter Mittelwert wird hier das arithmetische Mittel verstanden. Da bei chemischen Analysen eine Normalverteilung der Meßwerte vorliegt (KAISER und SPECKER, 1959), kann als Streuungsmaß die Standardabweichung herangezogen werden.

Die aus den Versuchsergebnissen gewonnenen Mittelwerte und Standardabweichungen sind aus rechnerischen Gründen mit 3 Stellen hinter dem Komma angegeben.

3.3.2. t-Test für unverbundene Stichproben

Um den Mittelwertunterschied (hier $\bar{x}$ aus Analysen nach der Originalmethode und $\bar{x}$ aus Analysen nach dem modifizierten Verfahren) zweier Stichproben auf Signifikanz zu prüfen, bedient man sich des t-Tests (Student-Test). Beim Prüfen der Nullhypothese wurden die Signifikanzschranken des zweiseitigen Tests (2P) zugrunde gelegt.

3.3.3. Eliminierung von Fehlmessungen ("Ausreißer")

Extrem hohe oder niedrige Meßwerte einer Meßreihe wurden daraufhin überprüft, ob sie als "Ausreißer" anzusehen waren oder noch gültige Meßwerte darstellten. Dazu wurde der Mittelwert mit Standardabweichung der betreffenden Meßreihe ohne den als "Ausreißer"verdächtigen Wert berechnet. Lag der Extremwert außerhalb des Bereichs von $\bar{x} \pm 3 \cdot s$, so galt er als "Ausreißer"; das entsprechende Meßwertepaar (CO_2 und O_2) wurde eliminiert und durch die Werte einer weiteren Messung ersetzt.

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird deutlich, was der Verfasser unter einer gültigen Meßreihe verstand: Sie mußte aus 10 Meßwertepaaren bestehen, die alle am gleichen Tag ermittelt wurden. Extreme Meßwerte ("Ausreißer") mußten eliminiert und durch Ergebnisse aus anschließend durchgeführten Analysen ersetzt werden. Nur während der Einübungsphase wurden die "Ausreißer" belassen, um den Lernfortschritt verfolgen zu können.

4. ERGEBNISSE

4.1. Vorversuche zur Einübung in den Analysengang

Während der Einübungsphase wurde aus einer Stahldruckflasche ein N_2 - O_2 - CO_2 -Gasgemisch mit dem Scholandergerät der Firma ESCHWEILER analysiert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

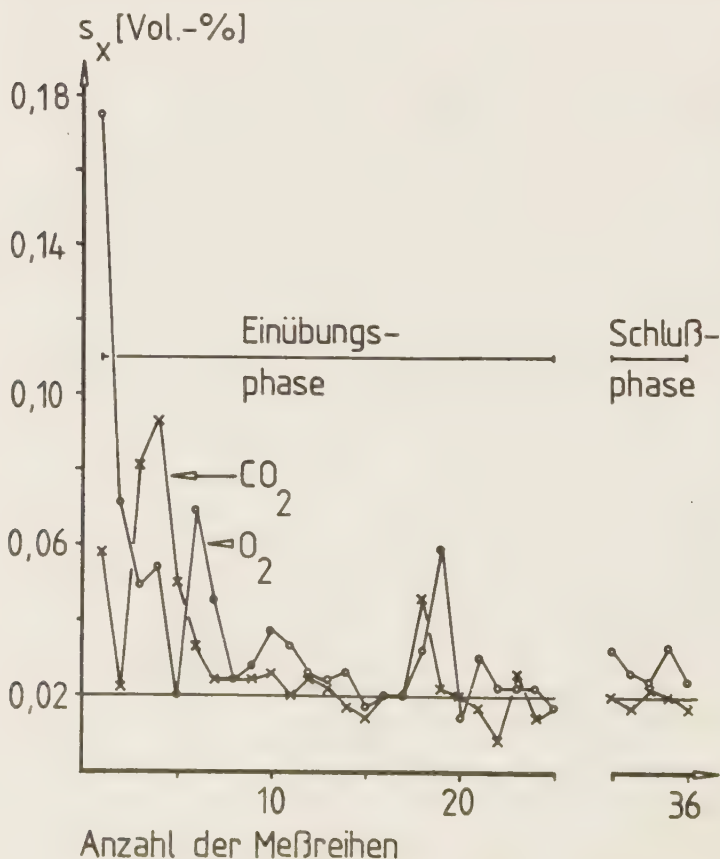
CO_2 - und O_2 -Analysenergebnisse der Übungsmessungen. Eingetragen sind die Mittelwerte ($\bar{x}_{1-10}$) der aus je 10 Einzelanalysen pro Tag bestehenden 25 Meßreihen (MR) mit Standardabweichung (s_x) sowie die Mittelwerte der 25 Meßreihen ($\bar{x}_{1-25}$) mit Standardabweichung (s_x).

MR	Datum	CO_2		O_2	
		$\bar{x}_{1-10}$	s_x	$\bar{x}_{1-10}$	s_x
1	08.07.74	4,101	0,058	17,998	0,175
2	09.07.74	4,126	0,022	18,000	0,071
3	10.07.74	4,087	0,081	18,056	0,049
4	11.07.74	4,076	0,093	18,060	0,054
5	15.07.74	4,009	0,050	18,049	0,020
6	16.07.74	4,132	0,033	18,005	0,069
7	17.07.74	4,101	0,024	17,998	0,045
8	18.07.74	4,186	0,024	18,016	0,024
9	22.07.74	4,183	0,024	17,981	0,028
10	23.07.74	4,185	0,026	17,944	0,037
11	24.07.74	4,176	0,020	17,990	0,033
12	25.07.74	4,207	0,024	18,065	0,026
13	26.07.74	4,204	0,022	18,024	0,024
14	29.07.74	4,190	0,017	18,022	0,026
15	30.07.74	4,198	0,014	18,013	0,017
16	01.08.74	4,185	0,020	18,007	0,020
17	02.08.74	4,186	0,020	17,990	0,020
18	05.08.74	4,123	0,046	18,078	0,032
19	06.08.74	4,092	0,022	18,105	0,059
20	07.08.74	4,189	0,020	18,015	0,014
21	09.08.74	4,199	0,017	18,018	0,030
22	12.08.74	4,207	0,008	18,027	0,022
23	15.08.74	4,184	0,026	18,011	0,022
24	19.08.74	4,187	0,014	18,022	0,022
25	20.08.74	4,191	0,017	18,020	0,017
	$\bar{x}_{1-25}$	4,156		18,022	
	s_x	0,061		0,035	

Der Verlauf der Einübungsphase (Lernkurve) ist in Abbildung 4 anhand der in chronologischer Reihenfolge aufgetragenen Standardabweichungen für die CO_2 - und O_2 -Analysen aus den Meßreihen (= je 10 Einzelanalysen) 1 bis 25 dargestellt (siehe auch Tab. 1). Wie sich zeigt, erreichte die Lernkurve ab dem 13. Übungstag (13. Meßreihe) ein Plateau; die Standardabweichung für CO_2 - und O_2 -Analysen pendelte sich um den Wert $s_x = \pm 0,02$ Vol.-% ein.

Abb. 4:

Verlauf der Einübungsphase (Lernkurve des Verfassers dieser Arbeit), dargestellt an den in chronologischer Reihenfolge aufgetragenen Standardabweichungen (s_x) für CO_2 und O_2 der Meßreihen (MR; je 10 Einzelanalysen) 1 bis 25. Zum Vergleich sind zusätzlich die Standardabweichungen der später folgenden Meßreihen 32 bis 36 eingetragen.



Bei den Meßreihen 18 und 19 traten außergewöhnlich hohe Standardabweichungen auf. Eine Überprüfung des Gerätes ergab eine Undichtigkeit. Nach deren Beseitigung lagen die Standardabweichungen der folgenden Meßreihen wieder auf dem bereits erreichten Niveau. Die Standardabweichungen der letzten 5 Meßreihen für den Gerätevergleich (Meßreihen 32 - 36) bewegen sich gleichfalls im Bereich $s_x = \pm 0,02 \text{ Vol.} - \%$.

4.2. Gerätevergleich

Beim Gerätevergleich wurden 4 in Stahldruckflaschen gelagerte Probegase mit nur annähernd bekanntem CO_2 - und O_2 -Gehalt in je 3 Durchgängen nach der Originalmethode und mit dem apparativ modifizierten Verfahren analysiert. Die Analysenergebnisse, korrigiert um die aufgetretenen "Ausreißer" (siehe S. 14), sind in den Tabellen 2 - 5 (siehe S. 18 - 21) zusammengefaßt. Die nicht fortlaufende Numerierung der Meßreihen ergibt sich aus der Tatsache, daß die drei Analysendurchgänge je Probegas in willkürlicher Reihenfolge durchgeführt wurden. Einen Hinweis darauf, ob mit dem modifizierten Gerät eine andere Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte als mit dem Originalgerät, geben die Abbildungen 5 und 6 (siehe S. 23). Es fällt auf, daß die Standardabweichungen bei dem apparativ modifizierten Verfahren fast regelmäßig um einen allerdings geringen Betrag niedriger ausfallen als bei dem Originalverfahren. Diesen Eindruck bestätigen auch die in Tabelle 6 (siehe S. 22) aufgeführten mittleren Standardabweichungen aus den 12 Meßreihen, deren Differenzen nur 0,005 Vol.- % betragen.

Während in den Tabellen 2 - 5 (siehe S. 18 - 21) die 3 Meßreihen eines Probegases getrennt ausgewertet wurden, sind sie in Tabelle 7 (siehe S. 24) zu einer Stichprobe von $n = 30$ zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die mit dem apparativ modifizierten Verfahren gewonnenen Ergebnisse stets niedriger liegen als die mit der Originalmethode gewonnenen, wobei die Mittelwertsdifferenzen in 5 von 8 Fällen signifikant sind ($21 < 0,01$). Ebenso fällt auf, daß auch die Standardabweichungen geringer ausfielen, wenn nicht nach der Originalmethode, sondern nach dem apparativ modifizierten Verfahren vorgegangen wurde. Zum besseren Verständnis sind die in Tabelle 7 (siehe S. 23) enthaltenen Mittelwertsdifferenzen in den Abbildungen 7 und 8 (siehe S. 25) und die Standardabweichungen in den Abbildungen 9 und 10 (siehe S. 26) graphisch dargestellt.

Tab. 2:

Ergebnisse der CO₂- und O₂-Probegasanalysen (Probegas I; Meßreihen = MR 1, 6 und 12) bei Anwendung der Originalmethode (Orig.) und bei Benutzung des apparativ modifizierten Verfahrens (Modif.). Eingetragen sind die Ergebnisse der je 10 gültigen Einzelanalysen jeder Meßreihe sowie die daraus berechneten Mittelwerte ($\bar{x}_{1-10}$) mit Standardabweichung (s_x).

	MR	Nr.	CO ₂ (Vol.-%)		O ₂ (Vol.-%)	
			Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
	1	1	2,72	2,69	5,38	5,35
		2	2,71	2,70	5,39	5,39
		3	2,76	2,67	5,32	5,34
		4	2,78	2,72	5,34	5,38
		5	2,74	2,73	5,34	5,39
		6	2,75	2,74	5,39	5,34
		7	2,75	2,72	5,40	5,34
		8	2,78	2,72	5,33	5,41
		9	2,78	2,71	5,41	5,42
		10	2,73	2,72	5,36	5,39
$\bar{x}_{1-10}$			2,750	2,719	5,366	5,375
s_x			$\pm 0,024$	$\pm 0,014$	$\pm 0,032$	$\pm 0,030$
	6	1	2,72	2,65	5,32	5,31
		2	2,68	2,67	5,34	5,36
		3	2,73	2,68	5,32	5,35
		4	2,71	2,67	5,37	5,37
		5	2,68	2,68	5,36	5,33
		6	2,71	2,68	5,36	5,35
		7	2,65	2,63	5,30	5,35
		8	2,72	2,68	5,35	5,34
		9	2,72	2,65	5,34	5,32
		10	2,71	2,65	5,32	5,37
$\bar{x}_{1-10}$			2,703	2,664	5,338	5,345
s_x			$\pm 0,024$	$\pm 0,017$	$\pm 0,022$	$\pm 0,020$
	12	1	2,75	2,71	5,37	5,36
		2	2,73	2,67	5,36	5,31
		3	2,70	2,70	5,38	5,34
		4	2,73	2,66	5,43	5,33
		5	2,76	2,69	5,40	5,30
		6	2,73	2,69	5,40	5,35
		7	2,71	2,66	5,43	5,36
		8	2,72	2,70	5,37	5,36
		9	2,71	2,69	5,38	5,36
		10	2,73	2,69	5,41	5,34
$\bar{x}_{1-10}$			2,727	2,686	5,393	5,341
s_x			$\pm 0,017$	$\pm 0,017$	$\pm 0,024$	$\pm 0,020$

Tab. 3:

siehe Legende zu Tabelle 1, Daten für Proben II; Maßreihen 2, 7 und 11.

	MR	Nr.	CO ₂ (Vol.-%)		O ₂ (Vol.-%)	
			Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
	2	1	5,18	5,19	15,80	15,82
		2	5,18	5,19	15,76	15,79
		3	5,21	5,17	15,77	15,75
		4	5,19	5,16	15,79	15,75
		5	5,18	5,18	15,78	15,83
		6	5,21	5,22	15,74	15,75
		7	5,21	5,18	15,78	15,77
		8	5,22	5,20	15,79	15,83
		9	5,24	5,21	15,79	15,82
		10	5,22	5,21	15,82	15,83
$\bar{x}_{1-10}$			5,203	5,191	15,782	15,794
s_x			$\pm 0,020$	$\pm 0,017$	$\pm 0,020$	$\pm 0,036$
	7	1	5,19	5,23	15,90	15,78
		2	5,22	5,22	15,87	15,81
		3	5,21	5,19	15,88	15,81
		4	5,20	5,21	15,90	15,84
		5	5,23	5,21	15,88	15,81
		6	5,19	5,23	15,89	15,83
		7	5,24	5,18	15,94	15,81
		8	5,22	5,18	15,92	15,80
		9	5,24	5,23	15,88	15,83
		10	5,21	5,19	15,89	15,83
$\bar{x}_{1-10}$			5,217	5,207	15,895	15,815
s_x			$\pm 0,020$	$\pm 0,020$	$\pm 0,020$	$\pm 0,017$
	11	1	5,24	5,25	15,88	15,82
		2	5,29	5,20	15,88	15,81
		3	5,22	5,21	15,86	15,78
		4	5,21	5,22	15,81	15,83
		5	5,24	5,23	15,81	15,78
		6	5,24	5,19	15,86	15,79
		7	5,23	5,17	15,87	15,80
		8	5,23	5,20	15,87	15,81
		9	5,23	5,23	15,81	15,82
		10	5,24	5,21	15,80	15,90
$\bar{x}_{1-10}$			5,237	5,211	15,845	15,804
s_x			$\pm 0,020$	$\pm 0,022$	$\pm 0,033$	$\pm 0,017$

Tab. 4.:

siehe Legende zu Tabelle 2, jedoch für Probegas III; Meßreihen 3, 5 und 9.

	MR	Nr.	CO ₂ (Vol.-%)		O ₂ (Vol.-%)	
			Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
	3	1	2,31	2,26	10,54	10,43
		2	2,30	2,29	10,53	10,42
		3	2,30	2,26	10,54	10,43
		4	2,27	2,26	10,59	10,45
		5	2,30	2,28	10,60	10,42
		6	2,29	2,29	10,58	10,45
		7	2,28	2,25	10,53	10,43
		8	2,26	2,29	10,54	10,45
		9	2,25	2,25	10,54	10,41
		10	2,27	2,28	10,53	10,45
$\bar{x}_{1-10}$			2,283	2,271	10,552	10,434
s_x			$\pm 0,020$	$\pm 0,014$	$\pm 0,026$	$\pm 0,014$
	5	1	2,28	2,29	10,53	10,52
		2	2,23	2,25	10,48	10,47
		3	2,22	2,25	10,50	10,50
		4	2,28	2,28	10,53	10,51
		5	2,28	2,26	10,50	10,48
		6	2,27	2,25	10,50	10,52
		7	2,24	2,24	10,54	10,53
		8	2,25	2,26	10,50	10,52
		9	2,24	2,26	10,48	10,50
		10	2,27	2,27	10,54	10,53
$\bar{x}_{1-10}$			2,261	2,261	10,510	10,508
s_x			$\pm 0,022$	$\pm 0,014$	$\pm 0,022$	$\pm 0,020$
	9	1	2,29	2,28	10,56	10,48
		2	2,28	2,28	10,55	10,51
		3	2,28	2,27	10,50	10,50
		4	2,31	2,28	10,53	10,51
		5	2,28	2,30	10,49	10,53
		6	2,26	2,26	10,51	10,50
		7	2,26	2,25	10,53	10,50
		8	2,29	2,30	10,56	10,53
		9	2,29	2,27	10,55	10,51
		10	2,31	2,26	10,52	10,48
$\bar{x}_{1-10}$			2,285	2,275	10,533	10,507
s_x			$\pm 0,017$	$\pm 0,014$	$\pm 0,026$	$\pm 0,017$

Tab. 5:

siehe Legende zu Tabelle 2, jedoch für Probegas IV; Meßreihen 4, 8 und 10.

	MR	Nr.	CO ₂ (Vol.-%)		O ₂ (Vol.-%)	
			Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
	4	1	4,17	4,09	17,98	18,04
		2	4,15	4,09	18,02	18,01
		3	4,19	4,10	18,02	18,01
		4	4,14	4,11	18,03	18,02
		5	4,13	4,11	18,00	18,03
		6	4,14	4,10	18,06	18,00
		7	4,12	4,09	18,04	18,00
		8	4,14	4,10	18,03	18,01
		9	4,10	4,12	17,99	18,01
		10	4,18	4,09	17,98	17,99
$\bar{x}_{1-10}$			4,146	4,100	18,016	18,010
s_x			$\pm 0,026$	$\pm 0,010$	$\pm 0,026$	$\pm 0,014$
	8	1	4,11	4,13	17,99	18,00
		2	4,12	4,10	17,97	17,95
		3	4,11	4,10	17,93	17,96
		4	4,06	4,12	18,01	17,95
		5	4,13	4,09	17,93	18,00
		6	4,08	4,10	17,98	17,98
		7	4,10	4,07	17,96	17,95
		8	4,13	4,11	17,98	18,00
		9	4,11	4,11	18,02	18,01
		10	4,10	4,11	18,02	18,00
$\bar{x}_{1-10}$			4,105	4,104	17,979	17,980
s_x			$\pm 0,020$	$\pm 0,014$	$\pm 0,032$	$\pm 0,024$
	10	1	4,07	4,07	18,01	18,01
		2	4,10	4,07	18,01	17,91
		3	4,10	4,07	18,01	17,99
		4	4,12	4,07	18,05	17,97
		5	4,12	4,08	18,04	17,95
		6	4,13	4,09	18,06	17,99
		7	4,14	4,10	18,05	18,00
		8	4,10	4,11	18,00	18,02
		9	4,08	4,08	17,99	17,96
		10	4,13	4,08	18,05	18,02
$\bar{x}_{1-10}$			4,109	4,085	18,027	17,990
s_x			$\pm 0,022$	$\pm 0,014$	$\pm 0,024$	$\pm 0,022$

Tab. 6:

Standardabweichungen (s_x) der Meßreihen (MR) 1-12 aus den nach der Originalmethode (Orig.) und dem modifizierten Verfahren (Modif.) erzielten CO_2 - und O_2 -Analyseergebnissen. Weiter sind die mittleren Standardabweichungen ($\bar{s}_x$) und deren Differenzen (Diff.) $\bar{s}_x$ (Orig.) minus $\bar{s}_x$ (Modif.) enthalten.

MR	CO_2		O_2	
	s_x (Vol.-%)		s_x (Vol.-%)	
	Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
1	0,024	0,014	0,032	0,030
2	0,020	0,017	0,020	0,036
3	0,020	0,014	0,026	0,014
4	0,026	0,010	0,026	0,014
5	0,022	0,014	0,022	0,020
6	0,024	0,017	0,022	0,020
7	0,020	0,020	0,020	0,017
8	0,020	0,014	0,032	0,024
9	0,017	0,014	0,026	0,017
10	0,022	0,014	0,024	0,022
11	0,020	0,022	0,033	0,017
12	0,017	0,017	0,024	0,020
$\bar{s}_x$	0,021	0,016	0,026	0,021
Diff.	0,005		0,005	

Abb. 5:

Graphische Darstellung der Standardabweichungen (s_x ; $n = 10$) der CO_2 -Probegasanalysen (Meßreihen 1 - 12; MR) bei Verwendung des Originalverfahrens und bei Benutzung des apparativ modifizierten Verfahrens (siehe Tab. 3 - 6).

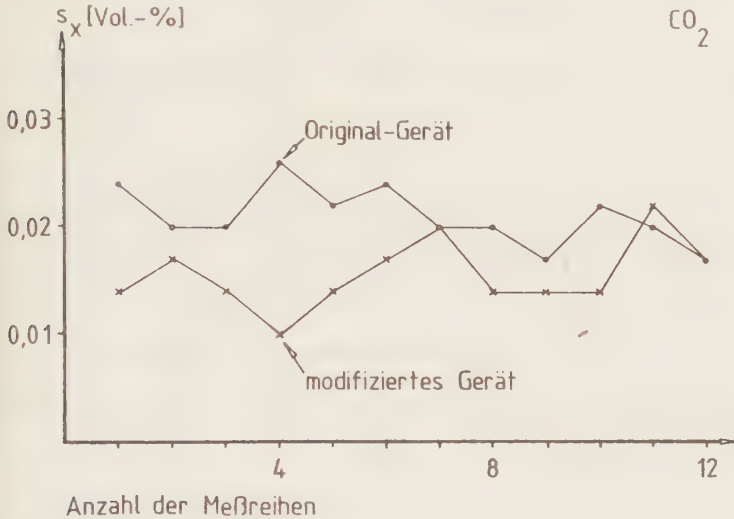
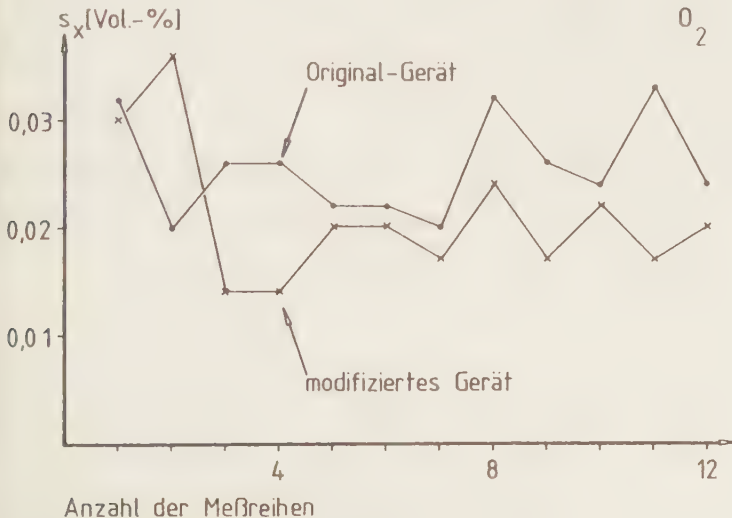


Abb. 6:

wie Abb. 5, jedoch für die O_2 -Probegasanalysen.



Tab. 7:

Überblick über die Mittelwerte ($\bar{x}$; $n = 30$) mit Standardabweichung (s_x) sowie die Mittelwertsdifferenzen ($\bar{x}_O - \bar{x}_M$) mit t-Wert und Signifikanzniveau (2P) der CO_2 - und O_2 -Analyseergebnisse (siehe Tab. 2 - 5). O = Originalverfahren, M = modifiziertes Verfahren, ns = nicht signifikant.

CO_2	Gas I		Gas II		Gas III		Gas IV	
	O	M	O	M	O	M	O	M
$\bar{x}_{1-30}$	2,727	2,687	5,219	5,203	2,275	2,265	4,120	4,095
s_x	$\pm 0,035$	$\pm 0,026$	$\pm 0,024$	$\pm 0,020$	$\pm 0,028$	$\pm 0,014$	$\pm 0,022$	$\pm 0,014$
$\bar{x}_O - \bar{x}_M$	0,040		0,016		0,006		0,025	
t	5,025		2,806		1,050		4,375	
2P	< 0,001		< 0,01		ns		< 0,001	

O_2	Gas I		Gas II		Gas III		Gas IV	
	O	M	O	M	O	M	O	M
$\bar{x}_{1-30}$	5,566	5,554	15,841	15,804	10,532	10,483	18,007	17,991
s_x	$\pm 0,044$	$\pm 0,026$	$\pm 0,071$	$\pm 0,024$	$\pm 0,048$	$\pm 0,039$	$\pm 0,049$	$\pm 0,028$
$\bar{x}_O - \bar{x}_M$	0,012		0,037		0,049		0,016	
t	1,286		2,704		4,340		1,553	
2P	ns		< 0,01		< 0,001		ns	

Abb. 7:

Graphische Darstellung der Mittelwertsdifferenzen ($\bar{x}_{1-30}$ nach dem Original-Verfahren minus $\bar{x}_{1-30}$ nach dem modifizierten Verfahren) für die CO_2 -Probegasanalysen.

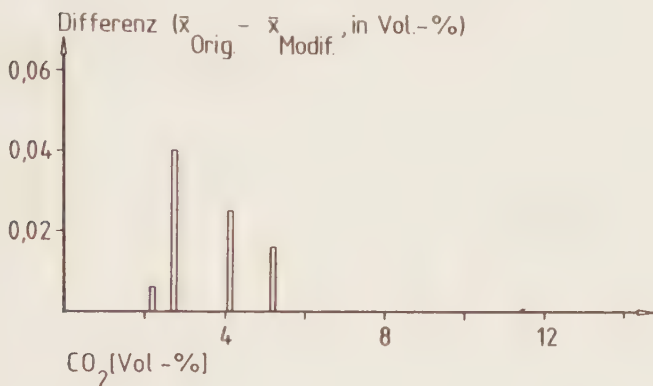


Abb. 8:

wie Abb. 7, jedoch für die O_2 -Probegasanalysen.

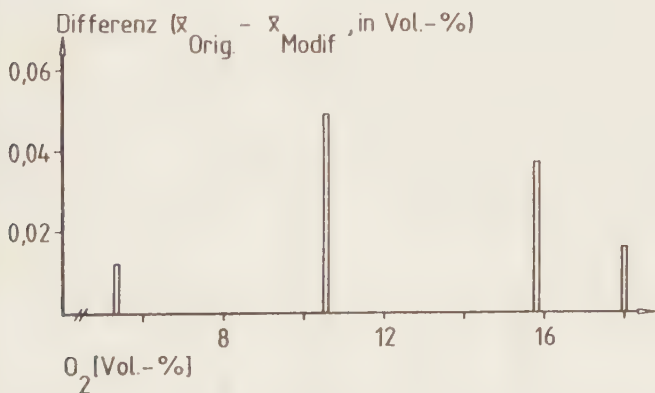


Abb. 9:

Graphische Darstellung zum Vergleich zwischen den Standardabweichungen (s_x) für die Mittelwerte der nach dem Originalverfahren und der nach dem apparativ modifizierten Verfahren gewonnenen CO_2 -Analysergebnisse der Probegase I, II, III und IV (vergl. Tab. 7). Auf der Abszisse sind die Standardabweichungen entsprechend dem CO_2 -Gehalt (in Vol.-%) der Probegase angeordnet, auf der Ordinate die Standardabweichungen in Vol.-% abgetragen.

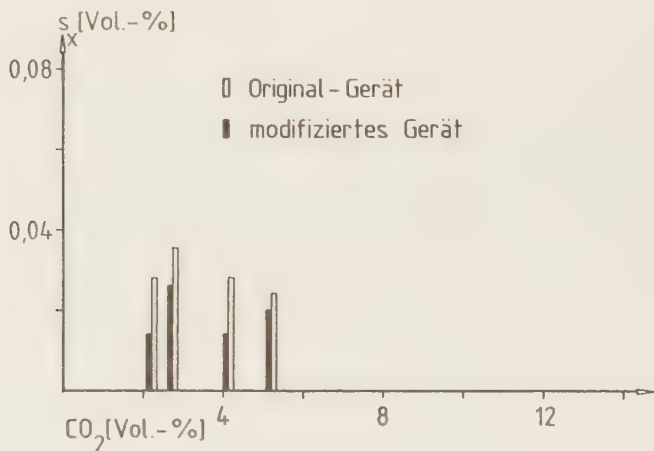
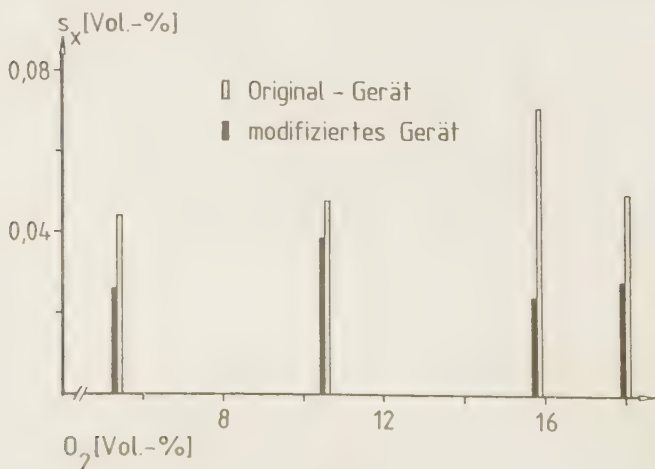


Abb. 10:

wie Abb. 9, jedoch für die O_2 -Analysergebnisse.



4.3. Analysen der Außenluft

Tab. 8:

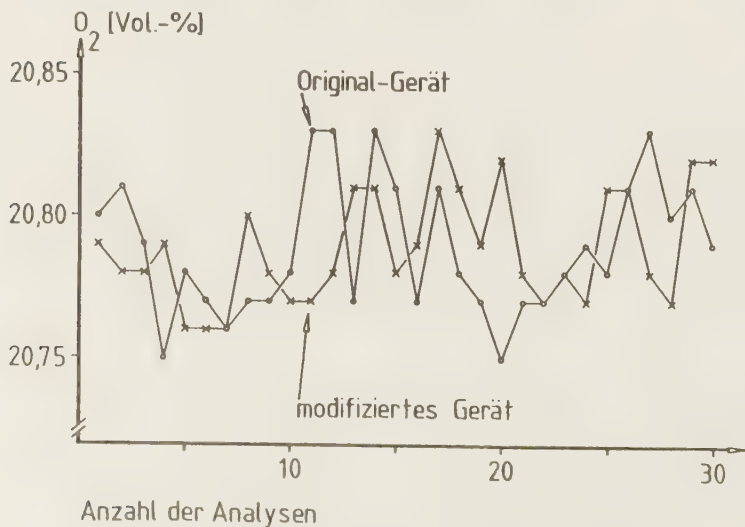
Ergebnisse der CO₂- und O₂-Außenluftanalysen, ermittelt in jeweils 3 Meßreihen (MR) zu je 10 Einzelanalysen nach der Originalmethode (Orig.) und nach dem apparativ modifizierten (Modif.) Verfahren. Eingetragen sind weiterhin die aus den je 10 Einzelanalysen jeder Meßreihe berechneten Mittelwerte ($\bar{x}_{1-10}$) mit Standardabweichung (s_x) und die Mittelwerte ($\bar{x}_{1-30}$) aus den zusammengefaßten Meßreihen.

			CO ₂ (Vol.-%)		O ₂ (Vol.-%)	
	MR	Nr.	Orig.	Modif.	Orig.	Modif.
	1					
		1	0,03	0,03	20,80	20,79
		2	0,05	0,04	20,81	20,78
		3	0,04	0,03	20,79	20,78
		4	0,03	0,03	20,75	20,79
		5	0,04	0,04	20,78	20,76
		6	0,03	0,04	20,77	20,76
		7	0,03	0,04	20,76	20,76
		8	0,04	0,03	20,77	20,80
		9	0,05	0,04	20,77	20,78
		10	0,05	0,03	20,78	20,77
$\bar{x}_{1-10}$			0,04	0,04	20,79	20,78
s_x			$\pm 0,008$	$\pm 0,004$	$\pm 0,017$	$\pm 0,014$
	2	11	0,04	0,05	20,83	20,77
		12	0,08	0,04	20,83	20,78
		13	0,05	0,05	20,77	20,81
		14	0,04	0,03	20,83	20,81
		15	0,03	0,04	20,81	20,78
		16	0,03	0,04	20,77	20,79
		17	0,04	0,05	20,81	20,83
		18	0,04	0,04	20,78	20,81
		19	0,04	0,04	20,77	20,79
		20	0,09	0,03	20,75	20,82
$\bar{x}_{11-20}$			0,05	0,04	20,80	20,80
s_x			$\pm 0,021$	$\pm 0,007$	$\pm 0,030$	$\pm 0,017$
	3	21	0,02	0,04	20,77	20,78
		22	0,02	0,05	20,77	20,77
		23	0,04	0,04	20,78	20,78
		24	0,04	0,04	20,79	20,77
		25	0,06	0,05	20,78	20,81
		26	0,06	0,05	20,81	20,81
		27	0,06	0,04	20,83	20,78
		28	0,08	0,03	20,80	20,77
		29	0,06	0,05	20,81	20,82
		30	0,09	0,05	20,79	20,82
$\bar{x}_{21-30}$			0,05	0,04	20,79	20,79
s_x			$\pm 0,023$	$\pm 0,006$	$\pm 0,017$	$\pm 0,020$
$\bar{x}_{1-30}$			0,05	0,04	20,79	20,79

Die Außenluft wurde in je 3 Meßreihen nach der Originalmethode und nach dem apparativ modifizierten Verfahren auf ihren CO_2 - und O_2 -Gehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 (siehe S. 27) zusammengefaßt. Die Mittelwerte für den CO_2 -Gehalt bewegen sich bei beiden Vorgehensweisen zwischen 0,04 und 0,05 Vol.-%, für den O_2 -Gehalt zwischen 20,78 und 20,80 Vol.-%, wobei die Standardabweichungen zwischen $\pm 0,004$ und $\pm 0,030$ Vol.-% schwanken, Faßt man die Analysenergebnisse der jeweils 3 Meßreihen zu Stichproben von $n = 30$ zusammen, so ergibt sich bei den Mittelwerten des O_2 -Gehalts (20,79 Vol.-%) kein Unterschied. Dies wird auch in Abbildung 11 deutlich, in der die nach beiden Methoden erzielten O_2 -Analysenergebnisse der Außenluft dargestellt sind.

Abb. 11:

Graphische Darstellung der Ergebnisse der 60 O_2 -Außenluftanalysen, ermittelt in jeweils 3 Meßreihen (MR) zu je 10 Einzelanalysen nach der Originalmethode und nach dem apparativ modifizierten Verfahren (siehe Tab. 8). Auf der Abszisse sind die Einzelanalysen in ihrer zeitlichen Reihenfolge abgetragen, auf der Ordinate die Analysenergebnisse in Vol.-%.



4.4. Auswirkungen des Mikrometers mit Noniusskala auf die 3. Dezimalstelle

Am Mikrometer des Originalgerätes (Fa. ESCHWEILER, Kiel) muß bei den Ableseschritten M_1 , M_2 und M_3 (siehe S. 7) die 3. Dezimalstelle geschätzt werden. Die Noniusskala an dem neu eingeführten Mikrometer erlaubt hingegen deren genaue Ablesung. Um einen möglichen Unterschied zwischen beiden Verfahren herauszufinden, wurde jeweils die relative Häufigkeit der Ziffern 0 bis 9 im Bereich der 3. Dezimalstelle berechnet. Das Zahlenmaterial für die am Originalmikrometer geschätzten Ziffern wurde anhand von Strichlisten aus Versuchsprotokollen von P.W., W.S. und des Verfassers gewonnen. Für die am Mikrometer mit Noniusskala abgelesenen Ziffern standen nur die Versuchsprotokolle des Verfassers zur Verfügung.

In Tabelle 9 sind die relativen Häufigkeiten der Ziffern 0 bis 9 der 3. Dezimalstelle zusammengestellt. Man erkennt, daß bei der Schätzung der 3. Stelle hinter dem Komma (Originalmikrometerschraube) der Verfasser die ungünstigste Ziffernverteilung erzielte (Standardabweichung $\pm 4,02\%$). Eine gleichmäßigere Verteilung (Standardabweichung $\pm 1,81\%$) erreichte er jedoch, wenn er die 3. Dezimalstelle ablesen konnte (Mikrometerschraube mit Noniusskala); sie ist sogar noch günstiger als die von W.S. nach der Schätzmethode erzielte Verteilung (Standardabweichung $\pm 2,81\%$).

Tab. 9:

Relative Häufigkeiten (in %) der Ziffern 0 bis 9 der 3. Dezimalstelle bei Ablesungen am Originalmikrometer (Orig.) und bei Ablesungen am Mikrometer mit Noniusskala (Modif.); eingetragen sind weiterhin die Mittelwerte ($\bar{x}_{0-9}$) mit Standardabweichung (s_x). Die berechneten Häufigkeiten basieren auf eigenen Ablesungen und auf Werten aus Versuchsprotokollen von P.W. und W.S.

Ziffern	Verfasser (Orig.)	Verfasser (Modif.)	P.W. (Orig.)	W.S. (Orig.)
0	18,4	13,0	6,8	5,7
1	11,1	9,1	9,6	10,8
2	11,4	10,6	12,7	10,5
3	10,1	11,9	16,7	11,5
4	7,5	7,8	7,4	12,2
5	4,9	9,1	5,9	4,8
6	4,9	9,1	6,8	10,1
7	8,0	7,5	12,1	12,5
8	11,9	11,7	14,9	13,1
9	12,4	10,4	7,7	8,8
$\bar{x}_{0-9}$	10,06	10,02	10,06	10,00
s_x	4,2	1,81	3,82	2,81

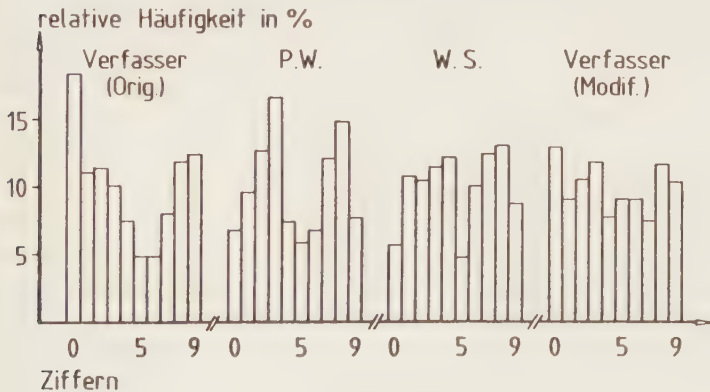
Die in Tabelle 9 zusammengestellten relativen Häufigkeiten der Ziffern 0 - 9 im Bereich der 3. Dezimalstelle bei Ablesungen am Originalmikrometer und am Mikrometer mit Noniusskala sind in Abbildung 11 als Säulenhistogramme dargestellt. Dabei zeigt sich deutlicher als bei Betrachtung der Werte in Tab. 9:

- Die Ziffer 5 wird am Originalmikrometer am seltensten geschätzt.
- Die Häufigkeitsverteilung der Ziffern scheint zumindest bei Ablesungen am Originalmikrometer personenbezogen. Das findet auch in den unterschiedlichen Standardabweichungen (Tab. 9) seinen Ausdruck.

- c) In zwei von drei Fällen (P.W. und W.S.) ist das Säulenhistogramm für die Ablesungen am Originalmikrometer zweigipflig.
- d) Die eigenen Ablesungen zeigen bei Benutzung des Mikrometers mit Noniusskala eine gleichmäßigere Verteilung der Ziffern 0 - 9 als bei Benutzung des Originalmikrometers. Die gleichmäßigere Verteilung zeigt sich auch in der beim Ablesen an der Noniusskala mit $\pm 1,81\%$ wesentlich kleiner ausfallenden Standardabweichung (für das Originalmikrometer $\pm 4,02\%$; siehe Tab. 9).

Abb. 11:

Säulenhistogramme für die relativen Häufigkeiten (in %) der Ziffern 0 bis 9 der 3. Dezimalstelle bei Ablesung an einem Originalmikrometer und an einem Mikrometer mit Noniusskala (siehe auch Tab. 9). Auf der Abszisse sind die Ziffern auf der Ordinate die relativen Häufigkeiten (in %) aufgetragen.



4.5. Häufigkeit der Fehlmessungen ("Ausreißer")

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Gasanalyse nach SCHOLANDER wird sehr stark von der Anzahl der Fehlmessungen ("Ausreißer") beeinflußt (siehe S. 9). Solche "Ausreißer" wurden daher nach dem auf Seite 14 beschriebenen Verfahren beim Analysieren der Probegase I bis IV eliminiert und durch die Ergebnisse weiterer Analysen ersetzt. Bei jeweils 12 Meßreihen zu 10 Einzelanalysen mit dem Originalgerät und mit dem apparativ modifizierten Verfahren traten insgesamt 16 Fehlmessungen auf; bei jeder Verfahrensweise mit 8 "Ausreißern" auf 120 Einzelanalysen gleichviel. Einen Überblick über die Verteilung der "Ausreißer" auf die einzelnen Meßreihen gibt Tabelle 10. Es zeigt sich, daß etwa bei zwei Dritteln der Meßreihen jeweils ein "Ausreißer", in einem Fall zwei "Ausreißer" eliminiert werden mußten.

Tab. 10:

Anzahl und Verteilung der "Ausreißer" auf die Meßreihen (MR) 1 bis 12 der Probengasanalysen (Probegase I - IV) nach dem Originalverfahren (Orig.) und nach dem apparativ modifizierten Verfahren (Modif.).

MR	Anzahl der "Ausreißer"	
	Orig.	Modif.
1	0	0
2	0	1
3	0	0
4	1	1
5	0	0
6	1	1
7	1	1
8	1	1
9	1	0
10	1	1
11	1	2
12	1	1
Insgesamt	8	8

5. DISKUSSION

5.1. Zur Einübungsphase

Die Einübungsphase sollte dazu dienen, mit dem Gasanalysengerät nach SCHOLANDER und dem Analysengang vertraut zu werden. Sie galt als beendet, wenn eine Verbesserung der aus den Meßergebnissen von je 10 Einzelanalysen berechneten Standardabweichung nicht mehr zu erreichen war, diese sich also auf ein Plateau eingependelt hatte. Für den Verfasser war das ab der 13. Meßreihe (130 Einzelanalysen) mit einer Standardabweichung von $\pm 0,02$ Vol.-% der Fall. Daß von diesem Zeitpunkt ab keine Verbesserung mehr zu erzielen war, wird durch die ebenfalls $\pm 0,02$ Vol.-% betragende Standardabweichung der letzten 5 Meßreihen der Hauptversuche bestätigt. SCHITTECK (1974) benötigte für die Einübung immerhin 200 Einzelanalysen und kam auf eine Standardabweichung von $\pm 0,03$ Vol.-%, DEWALD (1978) dagegen nur 110 mit einer endgültigen Standardabweichung von $\pm 0,02$ Vol.-%. Diese Befunde lassen darauf schließen, daß Dauer der Einübungsphase und erzielttes Ergebnis vom Untersucher abhängen und somit an individuelle Faktoren gebunden sind. Die von ALBERS (1972) angegebene Abweichung von $\pm 0,05$ % kann in die vorangehende Betrachtung nicht mit einbezogen werden, da unklar bleibt, ob Vol.-% oder Abweichung vom Meßwert gemeint ist.

5.2. Zur Reproduzierbarkeit

Nachstehend sollen die Auswirkungen der vorgenommenen apparativen und methodischen Veränderungen des Gasanalysenverfahrens nach SCHOLANDER auf die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse diskutiert werden. Einmal wurde zur Verbesserung der Ablesegenauigkeit der 3. Dezimalstelle eine Mikrometerschraube mit Noniusskala eingeführt, zum anderen beim Analysengang ein fester Zeitplan eingehalten.

Insgesamt zeigte sich, daß die Standardabweichung und damit die Reproduzierbarkeit im untersuchten Bereich weitgehend unabhängig von den CO_2 - und O_2 -Konzentrationen war (siehe dazu Abb. 9 und 10, Seite 26). Diese Tatsache läßt den Schluß zu,

daß nicht konzentrationsabhängige, sondern andere zufällige Fehler die Reproduzierbarkeit beeinflussen, wie zum Beispiel beim Einstellen des Indikatortropfens auf die Ringmarke, beim Überführen der Gasprobe in die Reaktionskammer und/oder beim Ablesen der Mikrometerskala.

Die Standardabweichung bildet jedoch nicht nur eine Maßzahl für die Reproduzierbarkeit, sondern vielmehr auch einen Indikator für einen Gerätefehler. Als Beispiel dafür stehen die auffallend hohen Standardabweichungen der Meßreihen 18 und 19 (siehe Tab. 1, Seite 15). Sie waren Anlaß, das Gerät zu überprüfen, wobei sich eine Undichtigkeit der Glashähne an den seitlichen Schenkeln der SCHOLANDER-Kapillare herausstellte. Nach deren Beseitigung erreichte die Standardabweichung wieder Werte um $\pm 0,02$ Vol.-%.

5.2.1. Noniusskala

Durch den Einbau eines Drehspindelmikrometers mit Noniusskala war beabsichtigt, einen möglichen Einfluß eines Ablesefehlers auf das Meßergebnis zu verringern. Anhand des folgenden Rechenbeispiels entsprechend den Formeln auf Seite 7 läßt sich der Einfluß eines Ablesefehlers von $+ 0,001$ mm auf das Meßergebnis verdeutlichen.

Tab. 11:

Einfluß eines Ablesefehlers von $+ 0,001$ mm bei M_1 , M_2 oder M_3 (siehe S. 7) auf das Analysenergebnis. Eingetragen sind die Ablesungen M_1 , M_2 und M_3 in mm, die daraus berechneten Ist-Werte für CO_2 und O_2 in Vol.-% sowie die bei Abweichung von M_1, M_2 oder M_3 um $+ 0,001$ mm sich ergebenden CO_2 - und O_2 -Konzentrationen.

Ablesung (mm)	Vol%	Ist- Wert	$M_1+0,001$	$M_2+0,001$	$M_3+0,001$
$M_1=13,490$	CO_2	4,02	4,03	4,01	4,02
$M_2=12,048$					
$M_3=10,534$					
	O_2	17,90	17,89	17,90	17,90

Während an den Mikrometerschrauben der im Handel befindlichen SCHOLANDER-Geräte beim Ablesen die 3. Stelle hinter dem Komma geschätzt werden muß, erlaubt das Mikrometer mit Noniusskala deren genaue Festlegung.

Die Analyse von verschiedenen Probegasen unterschiedlicher CO_2 - und O_2 -Konzentrationen mit einem üblichen und einem mit Noniusskala am Mikrometer versehenen SCHOLANDER-Gerätes führte zu folgenden Ergebnissen:

- a) Die durch die Noniusskala ermöglichte genaue Ablesung der 3. Stelle hinter dem Komma übt nur einen geringen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse aus. Die mittlere Standardabweichung ($\overline{s}_x$) für CO_2 und O_2 liegt jeweils nur um 0,005 Vol.- % niedriger als diejenige der durch Schätzen der 3. Stelle hinter dem Komma gewonnenen Meßergebnisse (siehe Tab. 6). Zieht man dazu außerdem die Untersuchungsergebnisse von DEWALD (1978) in Betracht, bringt die Noniusskala in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse keinen Vorteil. DEWALD kam nämlich zu dem Schluß, daß das Verfahren an sich mit einem systematischen Fehler behaftet ist, der es nicht ratsam erscheinen läßt, auch bei Mehrfachanalysen das Ergebnis (in Vol.- %) mit mehr als einer Stelle hinter dem Komma anzugeben. Bleibt als Vorteil einer Noniusskala an der Mikrometerschraube lediglich eine bequemere Festlegung der 3. Stelle hinter dem Komma.
- b) Eine Betrachtung der Verteilung der geschätzten Ziffern innerhalb der 3. Dezimalstelle (siehe Abb. 11) zeigt bei den einzelnen Untersuchern sehr unterschiedliche Bilder. Während der Verfasser am häufigsten die Zahlen 0 und 9 schätzte, lagen bei P.W. die Maxima bei 3 und 8. Die gleichmäßigste Verteilung erreichte W.S., wobei alle drei Untersucher jedoch die Zahl 5 am seltensten schätzten. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die Festlegung der 3. Dezimalstelle durch Schätzen individuellen Einflüssen unterworfen ist, zum andern läßt sie eine gewisse Scheu vor der Halbierung der Strecke zwischen zwei Teilstrichen erkennen. Für den Verfasser wurde zum Vergleich auch eine Aufschlüsselung der Ziffernverteilung bei Benutzung eines Mikrometers

mit Noniusskala vorgenommen. Wie unschwer zu erkennen ist, ergibt sich bei dieser Gerätemodifikation ein gleichmäßigeres Bild. Ob dieser Befund allerdings als allgemeingültig angesehen werden kann, muß offen bleiben, da weitere vergleichende Untersuchungen fehlen. Trotz einer gleichmäßigeren Verteilung der Ziffern innerhalb der 3. Dezimalstelle durch ein Mikrometer mit Noniusskala konnte keine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit erzielt werden.

5.2.2. Zeitplan

Der festgelegte Zeitplan für den Analysengang (siehe s. 11) wurde bei allen Analysen eingehalten. Obwohl dieses Vorgehen die Reproduzierbarkeit nicht verbesserte, spricht doch einiges für diese Abänderung: Einmal wird es dem Untersucher erspart, das Ende der CO_2 - bzw. O_2 -Absorption nach willkürlichen Kriterien abzuschätzen. Damit erhöht sich zweifellos die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse. Zweitens könnte ein festgelegter Zeitplan zu einer Verminderung der Anzahl der Fehlanalysen ("Ausreißer") beitragen. Während SCHITTECK (1974) immerhin 11 % "Ausreißer" in Kauf nehmen mußte, traten in den Analysenreihen des Verfassers nur 7 % auf. Eine endgültige Aussage über einen solchen Vorteil des Zeitplans kann allerdings infolge des geringen Zahlenmaterials nicht getroffen werden.

5.3. Zum systematischen Fehler

Um einen möglichen systematischen Fehler des Gasanalyse-Verfahrens nach SCHOLANDER zu ermitteln, wurde Außenluft analysiert. Die jeweils 30 mit dem Originalgerät und der modifizierten Apparatur durchgeführten Analysen brachten Ergebnisse, die mit 19,95 Vol.-% unterhalb des Erwartungswertes von 20,95 Vol.-% lagen: die Mittelwerte betrugen bei beiden Verfahren 20,79 Vol.-% O_2 . Einen ähnlichen, jedoch etwas geringeren systematischen Fehler fanden ALBERS (1971), SCHITTECK (1974) und DEWALD (1978) mit 20,87, 20,87 und 20,85 Vol.-% O_2 . Die systematischen Fehler bei der Gasanalyse nach SCHOLANDER spricht weiterhin die Differenz der Mittelwerte der

mit beiden Geräten nebeneinander durchgeführten Probegasanalysen. Die berechneten Mittelwerte lagen bei den mit dem modifizierten Gerät gewonnenen Analyseergebnissen stets niedriger als bei denjenigen, die mit dem Originalgerät gewonnen wurden (siehe Abb. 7 und 8). In 5 von 8 Fällen waren die Mittelwertsdifferenzen sogar signifikant.

Über die Ursachen dieses systematischen Fehlers ist bis heute nichts bekannt; Literaturhinweise darüber ließen sich nicht finden. Daher sollen im folgenden nur einige Gesichtspunkte zur Diskussion gestellt werden:

- a) Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen kann keine endgültige Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem systematischen Fehler um einen personenbezogenen, einen gerätespezifischen oder um eine Kombination beider handelt. Für einen gerätespezifischen Fehler sprechen die Sauerstoffanalysen der Außenluft, die sowohl bei ALBERS (1972), SCHITTECK (1974) und DEWALD (1978) als auch beim Verfasser zu geringe Werte erbrachten. Die Annahme eines gerätespezifischen Fehlers wird auch dadurch unterstützt, daß bei den Probegasanalysen mit zwei verschiedenen Geräten unter gleichen Bedingungen unterschiedliche Ergebnisse erzielt wurden (siehe dazu Abb. 5 und 6). Eine persönliche Rücksprache mit ALBERS (1977) ergab, daß auch dieser bei "einigen Geräten" einen systematischen Fehler fand. Ein personenbezogener systematischer Fehler kann nicht ganz ausgeschlossen werden, da der Verfasser bei den Frischluftanalysen mit zwei verschiedenen Geräten unter gleichen Versuchsbedingungen die gleichen zu niedrigen O_2 -Werte (20,79 Vol.-%) erzielte.
- b) Dem Argument, daß die zu geringen Meßergebnisse für Sauerstoff in der Frischluft die Folge eines verminderten O_2 -Gehalts an der Entnahmestelle sein können, läßt sich entgegenhalten: Ein vermindelter O_2 -Gehalt der Außenluft aufgrund gesteigerter Verbrennungsprozesse müßte gleichzeitig zu deren erhöhtem CO_2 -Gehalt führen. Die methodisch bedingt jeweils vor der O_2 -Analyse durchgeführten CO_2 -Analysen der Außenluft ergaben keinen Anhaltspunkt dafür.

- c) Schließlich könnte durch eine erhöhte Schadgasbeimengung, zum Beispiel durch einen vermehrten SO_2 -Gehalt, eine "Verdünnung" der Außenluft in Bezug auf ihren O_2 -Gehalt eingetreten sein. Setzt man eine Schadgaskonzentration von 1000 ppm, einen ungewöhnlich hohen Wert, voraus, ergäbe sich rechnerisch ein O_2 -Gehalt der Außenluft von 20,93 statt 20,95 Vol.-%, also nur 0,02 Vol.-% weniger als normalerweise. Die eigenen Analysenergebnisse lagen jedoch mit 20,79 Vol.-% O_2 weit darunter.

Letztlich kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen gesagt werden, daß die Gasanalyse nach SCHOLANDER mit einem systematischen Fehler behaftet ist, jedoch nicht, wodurch er verursacht wird. Die Existenz dieses Fehlers soll hier ausdrücklich hervorgehoben und auf seine sicher nicht zu vernachlässigende Größenordnung hingewiesen werden. Zudem schwankt das Ausmaß dieser Fehler von Gerät zu Gerät und von Untersucher zu Untersucher.

5.4. Schlußfolgerungen für die Praxis

Der vom Verfasser eingeführte und bei allen Analysen durchgehaltene starre Zeitplan sowie der Gebrauch einer Mikrometerschraube mit Noniusskala zur genauen Festlegung der 3. Dezimalstelle führte zu keiner wesentlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse. Beide Neuerungen erleichtern jeweils nur das methodische Vorgehen, wobei die Analysenergebnisse an Vergleichbarkeit gewinnen. Eine Verringerung der Anzahl der Fehlanalysen ("Ausreißer") ist nicht auszuschließen. Insgesamt dürfte der Schwachpunkt der Gasanalyse nach SCHOLANDER auch nicht in der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, sondern vielmehr in einem diese Methode behaftenden systematischen Fehler liegen. Die Größenordnung dieses Fehlers führt zu dem Schluß, daß bei den Analysenergebnissen der Angabe der 2. Stelle hinter dem Komma keine Bedeutung zukommt.

Eine allgemeine Umrechnung der Analysenergebnisse auf der Basis von Korrekturfaktoren erscheint nach den Untersuchungen von DEWALD (1978) möglich, jedoch bis zur Klärung der Ursachen des systematischen Fehlers wenig sinnvoll.

6. Zusammenfassung

Das gasanalytische Verfahren nach SCHOLANDER (1947) wird auch heute noch routinemäßig zur Bestimmung des CO_2 - und O_2 -Gehalts von Gasgemischen benutzt, die zur Eichung von Gasanalysatoren vorgesehen sind. Mit vorliegender Untersuchung sollte geklärt werden, ob durch methodische und apparative Veränderungen die Reproduzierbarkeit der mit diesem Verfahren gewonnenen Meßergebnisse erhöht werden kann. Dazu wurde neben einem starren Zeitplan zur Normierung des Analysengangs eine Mikrometerschraube mit Noniusskala zur genauen Festlegung der 3. Dezimalstelle eingeführt.

Nach einer Einübungsphase mit ca. 250 Analysen wurden Frischluft und 4 Probegase unterschiedlichen CO_2 - und O_2 -Gehalts mit einem Originalgerät und mit einem apparativ veränderten Gerät (Mikrometer mit Noniusskala) in einem zeitlich genormten Analysengang untersucht. Berechnet wurden die Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelanalysen und die Standardabweichung als Maß für die Reproduzierbarkeit.

Die Einübung in den Umgang mit dem Gerät und den Analysenablauf erfolgte am Originalgerät, also mit Festlegen der 3. Dezimalstelle durch Schätzen. Nach ca. 130 Analysen pendelte sich die Standardabweichung auf einen Wert von $\pm 0,02$ Vol.- % ein. Wie die Ergebnisse zeigen, konnte eine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit durch das Einhalten eines starren Zeitplanes und das Einführen eines Mikrometers mit Noniusskala nicht erreicht werden. Die Standardabweichung von $\pm 0,02$ Vol.- % wurde auch weiterhin nicht unterschritten.

Jedoch zeigte sich, daß die mit dem apparativ modifizierten Gerät gewonnenen Analysenergebnisse bis auf den Frischluftwert stets unterhalb der mit dem Originalgerät gewonnenen lagen; in 5 von 8 Fällen war diese Differenz signifikant. Das Ergebnis der Sauerstoffanalyse der Frischluft lag mit 20,79 Vol.- % bei beiden Geräten weit unter dem tatsächlichen Gehalt von 20,95 Vol.- %; zu ähnlichen Ergebnissen kamen in früheren Untersuchungen bereits ALBERS (1972), SCHITTECK (1974) und DEWALD (1978). Diese Befunde lassen auf einen systematischen

Fehler bei der Gasanalyse nach SCHOLANDER schließen, der möglicherweise nicht nur geräte- sondern auch personengebunden ist.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, daß die Einführung eines starren Leitplanes zur Normierung des Analysenganges und die Benützung eines Mikrometers mit Noniusskala zur genauen Festlegung der 3. Dezimalstelle die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse nicht wesentlich verbessert. Die Veränderungen sind bestenfalls als eine Vereinfachung für den Untersucher zu betrachten. Als gravierend muß jedoch der systematische Fehler angesehen werden, mit dem das Gasanalyseverfahren nach SCHOLANDER behaftet ist. Die Größenordnung dieses Fehlers, dessen Ursachen nicht geklärt werden konnten, läßt es wenig sinnvoll erscheinen, Analysenergebnisse mit mehr als einer Dezimalstelle anzugeben (siehe dazu auch DEWALD, 1978).

LITERATURVERZEICHNIS

ALBERS, C.

Messung von Gaskonzentrationen in der Gasphase.

In: KÖNIG, W., ed.: Klinisch-physiologische Untersuchungsmethoden. S. 124-162

Thieme, Stuttgart 1972

BARTELS, H.

Der Gaswechsel (Atmung).

In: KEIDEL, W.D., ed.: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Physiologie. S. 49

Thieme, Stuttgart 1970 (2. Aufl.)

BARTELS, H., E. BÜCHERL, C.W. HERZ, G. RODEWALD
und M. SCHWAB

Lungenfunktionsprüfungen. S. 168-175

Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959

CLAUSS, G. und H. EBNER

Grundlagen der Statistik für Psychologen, Pädagogen
und Soziologen.

Deutsch, Frankfurt-Zürich 1972

DEWALD, J.

Überprüfung des gasanalytischen Verfahrens nach

SCHOLANDER auf systematische Fehler bei der Analyse
von $O_2/CO_2/N_2$ -Gemischen.

Med. Inaugural-Dissertation, Mainz 1978

DOERFFEL, K.

Fehlerrechnung in der analytischen Chemie.

Teil 1: Die Meßfehler. Teil 2: Die systematischen
Fehler.

Z. anal. Chem. 157, 241-248 (1957)

FOERST, W. (ed.)

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. II/1

Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1957

GANONG, W.F.

Medizinische Physiologie.

Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1972 (2. Aufl.)

GEIGY, J.R. - AG Pharma (ed.)

Documenta GEIGY - Wissenschaftliche Tabellen.

GEIGY, Basel 1969 (7. Aufl.)

GOTTSCHALK, G. und P. DEHMEL

Statistik in der chemischen Analyse I.

Z. anal. Chem. 159, 81-93 (1957)

GRAF, U. und H.-J. HENNING

Zum Ausreißerproblem.

Mitt.bl.math. Statist. 1, 1-5 (1952)

HASELOFF, O.W. und H.J. HOFFMANN

Kleines Lehrbuch für Statistik.

de Gruyter, Berlin 1968

HENNING, N. (ed.)

Klinische Laboratoriumsdiagnostik, S. 459-462

Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1960

KAISER, H. und H. SPECKER

Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren.

Z. anal. Chem. 149, 46-66 (1959)

KIENITZ, H.

Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden.

In: MÜLLER, E., ed.: Methoden der organischen Chemie.

S. 715-782

Thieme, Stuttgart 1953

MACHTA, L. und E. HUGHES

Atmospheric Oxygen in 1967 to 1970.

Science 168, 1582-1584 (1970)

OPITZ, E. und H. BARTELS

Gasanalytische Untersuchungsmethoden.

In: Handbuch der physiologisch- und pathologisch-
chemischen Analyse. Bd. II: BARTELS, H. ed.:

Allgemeine Untersuchungsmethoden.

Teil 2, S. 204-209.

Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955

SCHITTECK, W.

Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit und
Genauigkeit der Kohlendioxid- und Sauerstoff-
Gasanalyse nach SCHOLANDER.

Diplomarbeit, Mainz 1974

SCHOLANDER, P.F.

Analyzer for accurate estimation in one-half
cubic centimeter samples.

J. biol. Chem. 167, 235-250 (1947)

STRASSER, H.

Vergleichende Untersuchungen des Lernverlaufs in
Trackingtests mit konstantem bzw. quasi-konstantem
und sich adaptiv einstellendem Schwierigkeitsgrad.

Teil I: Mittlerer Lernfortschritt-Reliabilität-
Antagonismus Lernen/Ermüdung.

Europ. J. appl. Physiol. 32, 291-313 (1974)

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. med. H.-V. Ulmer, der mir das Thema der vorliegenden Arbeit stellte und dessen geduldige und vorzügliche Betreuung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. Dr. G. Thews, der das Korreferat übernahm.

Ebenso danke ich Frau P. Weis für Ihre unermüdliche Unterstützung.

Schließlich sei den Herren Koida und Müller (Physiologisches Institut der Universität Mainz; Direktor Prof. Dr. Dr. G. Thews) für ihre Hilfe gedankt.

LEBENSIAUF

Name:	Manfred Dietrich
geboren am:	22. Oktober 1949 in Hütschenhausen
Eltern:	Günther Dietrich, Schlosser Lydia Dietrich geb. Wingert
1956 - 1964	Volksschule Hütschenhausen
1964 - 1969	Staatl. Aufbaugymnasium für Jungen in Speyer
Juni 1969	Abitur
1969 - 1970	Wehrdienst
WS 1970 - SS 1976	Studium der Zahnmedizin an der Johannes Gutenberg Universität Mainz
SS 1971	Naturwissenschaftliche Vorprüfung für Zahnmediziner
WS 1973	Zahnärztliche Vorprüfung
SS 1975	Zahnärztliche Prüfung
November 1975	Bestallung als Zahnarzt
November 1975 -	als angestellter Zahnarzt in freier Praxis tätig

